

3

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-197229

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月5日

B 01 F 17/52
C 08 F 2/24

8317-4G
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 乳化分散安定剤

⑯ 特 願 昭59-52827

⑰ 出 願 昭59(1984)3月19日

⑱ 発 明 者	結 城 健	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	佐 藤 寿 昭	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	山 内 淳 之 介	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	岡 谷 卓 司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	倉敷市酒津1621番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

乳化分散安定剤

2. 特許請求の範囲

- (1) メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体よりなる乳化分散安定剤。
- (2) メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体が、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体である特許請求の範囲第1項記載の乳化分散安定剤。
- (3) 末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体が、チオール酸の存在下、ビニルエステルを重合し、該重合物をケン化して得られるポリビニルアルコール系重合体である特許請求の範囲第2項記載の乳化分散安定剤。
- (4) 乳化分散安定剤が、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体を単独乳化重合または乳化共重合するための乳化分散安定剤である特許請求の範囲第1項記載の乳化分散安定剤。

3. 発明の詳細な説明

A. 本発明の技術分野

本発明はメルカプト基を有するポリビニルアルコール(以下PVAと略記する)系重合体よりなる乳化分散安定剤に関するものであり、特に、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体の単独乳化重合または乳化共重合に好適に用いられる乳化分散安定剤に関する。

B. 従来技術とその問題点

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体あるいはジエン系単量体のようなラジカル重合可能な不飽和単量体を乳化(共)重合するにあたっては、従来より、アニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤が単独または併用系で用いられて来た。このような方法で製造されたエマルションは塗料、接着剤、紙加工剤等の広範な用途において有用ではあるが、界面活性剤を使用することに起因する多くの問題点を有している。

すなわち、エマルションの放置安定性、機械的安定性、凍結融解安定性や原料混和性等が不充分

であること、エマルジョンの粘度が低いため、接着剤等の用途に供する場合には、何らかの方法で増粘する必要がある、課題であること、またその増粘方法として現在増粘剤添加や、不飽和酸の共重合によるアルカリ増粘の方法が採られているが、いずれも経時的に粘度が変化したり、増粘剤の最終用途物性への悪影響があること等、問題を有している。さらには界面活性剤のマイグレーションによる接着阻害が粘接着剤用途でトラブルとなることも多い。

以上のような界面活性剤を用いる従来の乳化重合法の問題点に対してこれまでも次のような工夫が提案されている。

- (1) 共重合性乳化剤を用いる。
- (2) ソープフリー重合を行なう。
- (3) 水溶性高分子を乳化分散安定剤に用いる。

しかし(1)については、粒子表面に乳化剤が化学的に結びつき、安定性が向上したり、乳化剤のマイグレーションの問題がなくなる場合もあるが対象とする不飽和単量体との反応性とも関連し、必

和性等の分散安定性に優れ、重合処方により所望の粘度のエマルジョンが得られるので、後増粘の必要がなく、またマイグレーションも、PVAは低分子乳化剤に比べ小さいという特徴がある。そして水溶性高分子のなかでも、PVAは比較的少ない使用量で上述の特徴を有するエマルジョンを与える有用な乳化分散安定剤である。

しかしながら、この場合PVAへのグラフト反応がエマルジョンの安定性に関係していると考えられており、対象はもっぱらラジカル反応性の大きい酢酸ビニルや塩化ビニルに限られていて、ラジカル反応性の小さいステレンやブタジエン等のジエン類やアクリル酸エステルモノマーに対しては、PVAを用いても安定なエマルジョンが得られない。もつとも、PVAと界面活性剤の併用系では比較的安定なエマルジョンは得られるが、PVA単独使用系でのエマルジョンに比べ、低分子乳化剤使用による前述の問題点を有している。

以上のような理由からステレン、ブタジエン系、アクリル酸エステル系単量体に対してPVAを単

独しもすべてのエマルジョンに適用できるわけではない。また適用できる場合でも、粘度の高いエマルジョンは得られず、所望の粘度にするにはやはり後増粘が必要でありこの場合も前述したように増粘物の経時変化という問題を有している。

(2)は不飽和カルボン酸やその塩、不飽和スルホン酸塩等の極性の不飽和単量体を共重合したり、開始剤として用いる過硫酸塩の開始剤切片的極性基でエマルジョンの安定化を図ろうとするものである。これについては乳化剤のマイグレーションの問題や乳化剤存在によるエマルジョン皮膚の耐水性低下の問題に対しては有効となる場合もあるが、エマルジョンの安定性は一般に低下する。また、エマルジョンの粘度も(1)のエマルジョンと同様低いため、所望の粘度にするには増粘操作が必要である。

(3)については、確かに酢酸ビニル系や塩化ビニル系の乳化重合において、水溶性高分子であるPVAを乳化分散安定剤として製造したエマルジョンは、機械的安定性、凍結融解安定性、耐料液

致に用いて、安定なエマルジョンを得ることが、業界では望まれている。

この点に関してこれまで全く改良手段が構じられないではなかつた。例えば乳化重合処方を工夫するという観点から、特公昭45-15035号には、特定のアリル化合物を共存させたり、特開昭57-158252号には開始剤としてモノマー溶解性であると共に部分的に水溶性でもある有機開始剤を用いること等が提案されている。またPVAを改質するという観点からは、例えば特公昭54-34425号等にはスルホン化PVAが、特開昭53-44419号等では疎水基と親水基とを導入したいわゆる変性PVAを用いることが提案されている。

前者の場合には、安定性も充分なレベルでないばかりか、製造条件が極めて狭い範囲に限定されるという欠点がある。後者の変性PVAを用いる場合も、従来の未変性PVAよりは数段安定なエマルジョンが得られるが、まだ充分ではないというのが実情である。

C. 本発明の目的、構成および作用効果

本発明者らは上記の実情に鑑み、安定なエマルジョンを製造し得るPVA系重合体について鋭意検討した結果、メルカプト基を有するPVA系重合体よりなる乳化分散安定剤が、格段に優れた界面活性能と乳化保護コロイド性能を有する優れた乳化分散安定剤であることを見出し、酢酸ビニル系、塩化ビニル系はもちろんのこと、ステレン、ブタジエン、アクリル酸エステル等のモノマーの単独乳化重合または乳化共重合系においても、比較的少量の使用で、安定なエマルジョンを与えることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち本発明の目的は、格段に優れた界面活性能と乳化保護コロイド性能を有する優れた乳化分散安定剤を得ようとするものであり、ラジカル反応において極めて活性なメルカプト基をPVA系重合体を導入することによりラジカル反応性の比較的小さいステレン、ブタジエン、アクリル酸エステル等の不飽和単量体に対しても高度に反応し得、化学的に粒子とPVA系重合体とを結びつ

け、得られたエマルジョンの安定性を向上させるという、極めて有効な乳化分散安定剤を提供しようとするものである。

D. 本発明のより詳細な説明

本発明のメルカプト基を有するPVA系重合体はPVA分子の主鎖中にメルカプト基を有する重合体でも充分な効果を有するが、この場合PVA自体の酸化によりジスルフィド結合を形成することにより不溶化する恐れがあるので、分子の片末端にのみメルカプト基を有するPVA系重合体の方が不溶化の心配がなく取扱いが特に望ましい。

このような分子の片末端にのみメルカプト基を有するPVA系重合体はチオール酸の存在下にビニルエステル類モノマーを主体とするビニルモノマーを重合して得たポリビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得られるが、この製造方法については以下に詳述する。

まずここで使用するチオール酸は-COOH基を有する有機チオール酸を包含する。例えばチオール酢酸、チオールプロピオン酸、チオール酪酸、

チオール吉草酸等があげられるが、中でもチオール酢酸が分解性もよく最も好ましい。

またビニルエステルはラジカル重合可能なビニルエステルであれば使用できる。例えば酢酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサテイク酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等があげられるが、中でも酢酸ビニルが最も重合性がよく、好ましい。またこれらビニルエステルと共重合可能なモノマーを共存させ共重合することもできる。例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、アクリル酸、メタクリル酸又はその塩あるいはこれらのアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル(あるいはアクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホ

ン酸ナトリウム等があげられる。

チオール酸の存在下の酢酸ビニル等のビニルエステル類を主体とするビニルモノマーの重合はラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合、溶液重合、バール重合、乳化重合などいずれの方法でも行なうことができるが、メタノールを溶媒とする溶液重合が工業的には最も有利である。重合中に存在させるチオール酸の重合系への添加量、添加方法には特に制限はなく、目的とするポリビニルエステル系重合体の物性値によつて適宜決定されるべきものである。重合方式としては回分式、半連続式、連続式等公知の方式を採用しうる。

ラジカル重合開始剤としては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化カーボネート等公知のラジカル重合開始剤が使用できるが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤が取り扱いやすく好ましい。また放射線、電子線等も使用することができる。重合温度は使用する開始剤の種類により適当な温度を採用することが望ましいが、通常30〜70℃の範囲

から選ばれる。所定時間重合した後未重合のビニルエステル類を通常の方法で除去することにより末端にチオール酸エステル基を有するポリビニルエステル系重合体が得られる。

このようにして得られたポリビニルエステル系重合体は常法によりけん化されるが、通常重合体をアルコール溶液とりわけメタノール溶液として実施するのが有利である。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられ、また酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を任意に含有せしめてもよい。けん化温度は通常10～70℃の範囲から選ばれる。けん化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート等のアルカリ性触媒が好ましく、該触媒の使用量はけん化度の大小および水分量等により適宜決められるが、ビニルエステル単位に対しモル比で0.001以上、好ましくは0.002以上用いることが望ましい。一方アルカリ量が多くなりすぎると残存アルカリをポリマー中より除去することが困難となり、ポ

リマーが着色する等好ましくなく、モル比で0.2以下にすることが望ましい。なおポリビニルエステル系重合体中にカルボキシル基やそのエステル基等アルカリ触媒と反応し、アルカリを消費する成分が共重合含有されている場合、その分量を加えた量のアルカリ触媒を使用する必要がある。

このけん化反応により末端にチオール酸エステル基を有するポリビニルエステル系重合体の末端のチオール酸エステルと主鎖のビニルエステル結合がけん化され、ポリマー末端はメルカプト基に、主鎖はビニルアルコールになるが、主鎖のビニルエステル単位のけん化度は使用目的に応じて変えられる。けん化反応後析出した重合体は例えばメタノールで洗浄する等公知の方法で精製し、残存アルカリ、酢酸のアルカリ金属塩等の不純物を除去して乾燥することにより通常白色粉末とすることができる。

以上本発明で使用される末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の製造方法について述べたが、このPVA系重合体の重合度は5500以下、

が好ましい。またけん化度は、他の変性基の種類によつても異なり一義的には言えないが、水溶性の点からは70モル%以上が好ましい。

上記のような方法で得られるPVA系重合体を乳化分散安定剤として用いてエチレン性不飽和単量体、あるいはジエン系単量体の乳化(共)重合を実施するに当つては、水、乳化分散安定剤および重合開始剤の存在下に上記の不飽和単量体を一時または連続的に添加して、加熱、攪拌するような通常の乳化重合法がいずれも実施し得るし、また不飽和単量体を予めPVA系重合体水溶液と混合乳化したものを連続的に添加する方法も実施し得る。

本発明のメルカプト基を有するPVA系重合体よりなる乳化分散安定剤の使用量としては、該PVA系重合体の重合度、要求されるエマルジョンの樹脂濃度によつて多少異なるが、通常不飽和単量体100重量部に対して1～20重量部、好ましくは2～10重量部の範囲から選択される。

重合開始剤としては、PVA末端のメルカプト

基と、臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の水溶性酸化剤によるレッドックス系も可能であり、この中でも臭素酸カリウムは、通常の重合条件下では単独ではラジカルを発生せず、PVA末端のメルカプト基とのレッドックス反応によつてのみ分解し、ラジカルを発生することから、PVAとのブロック共重合体を有効に生成し、もつて安定化効果を大ならしめるので特に好ましい開始剤である。また重合開始時に臭素酸カリウムを用いたのち、他の酸化剤を追加添加するというように酸化剤の併用も可能である。

本発明のメルカプト基を有するPVA系重合体よりなる乳化分散安定剤を用いて乳化(共)重合を行なうに際し、重合系が酸性であることが望ましい。これは、ラジカル重合において極めて活性な反応性を示すメルカプト基が塩基性下においては、モノマーの二重結合へイオン的に付加、消失する速度が大きく、その為重合効率が著しく低下するためであり、不飽和単量体の種類

にもよるが、全ての重合操作をpH6以下、好ましくはpH4以下で実施することが望ましい。

本発明におけるラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチツク酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸およびそのエステルであるアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチル

アクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩のアクリルアミド系モノマー、ステレン、 α -メチルスチレン、 β -スチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体、その他N-ビニルピロリドン等があげられ、またジエン系不飽和単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンがあげられ、これらの単独重合もしくは共重合が実施し得る。

本発明の特徴は、従来乳化分散安定剤として通常のPVAを単独使用するのでは安定性の良好なエマルジョンが得がたかつた、ステレン-ブタジエン共重合系、メチルメタアクリレート-ブタジエン共重合系、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル等のアクリル系の単独重合、または共重合系においても、本発明のメルカプト基を有するPVA系重合体よりなる乳化分散安定剤を用いれば、単独使用でも安定なエマルジョンが得られることにあるので、従つてこれらアクリル系、ブタジエン系単量体の乳化重合が特に好適に実施

される。

なお本発明のメルカプト基を有するPVA系重合体よりなる乳化分散安定剤は前述のように単独で用いるのが望ましいが、必要ならば従来公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性の界面活性剤を適宜併用することもできる。

このようにして得られるエマルジョンはそのまま、あるいは従来公知の添加剤を添加して、各種の用途に利用される。例えば塗料、接着剤、繊維加工剤、紙加工剤、無機物バインダー、セメント融和剤、モルタルプライマー等広範に利用される。

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによつて何等限定されるものではない。なお実施例中、部および％はいづれも重量基準を意味する。

〔末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の合成〕

(No.1)のPVA系重合体

酢酸ビニル(以下VAcと略記)2400部、メタノール580部およびチオール酢酸0.95部を反

応容器にとり、内部を充分に窒素置換した後外温を45℃にあげ、内温が60℃に達したところで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.868部を含むメタノール20部を加えた。直ちにチオール酢酸17.4部を含むメタノール溶液40部を5時間にわたつて均一に加えた。5時間後の重合率は50.4％であつた。5時間後に容器を冷却し、減圧下に残留するVAcをメタノールとともに系外へ追出す操作をメタノールを追加しながら行ない、ポリ酢酸ビニル(以下PVAcと略記する)のメタノール溶液を得た。(濃度4.5％)このメタノール溶液の一部をとり、PVAc濃度5.0％、 $[\text{NaOH}]/[\text{VAc}] = 0.05$ (モル比)となるようにNaOHのメタノール溶液を加え、40℃でけん化してPVA(Na)とした。

このPVAをメタノールによるソックスレー洗浄によつて精製した後水中30℃で $[\eta]$ を測定し、 $[\eta] = 7.51 \times 10^{-5} \times \bar{P}^{0.66}$ の式で重合度を計算したところ130であり、けん化度を測定すると98.6％であつた。

次にこの精製PVAを用いて、PVA中に含まれるメルカプト基量をヨウ素酸化による方法で求めたところ、 1.87×10^{-4} 当量/g-PVAのメルカプト基の存在が確認された。

このように粘度平均重合度が130、[8H]の測定値から計算される平均重合度は127であり、重合機構も合せ考えると、メルカプト基は分子の片末端にのみ存在すると言える。

(No 2) のPVA系重合体

No 1と同様の方法でチオール酢酸の量を変えて重合し、PVA濃度40%、 $[\text{NaOH}]/[\text{VAc}] = 0.01$ (モル比)の条件でけん化し、液-1のPVA系重合体 (No 2) を得た。

表-1

PVA No	チオール酢酸 (部)		PVAの性質		
	初期添加	連続添加	けん化度 (モル%)	[8H]含量 (当量/g)	重合度
No 2	0.29	5.40	89.7	7.08×10^{-4}	4.12

(No 3) のPVA系重合体

酢酸ビニル2400部、2-アクリルアミド-2

このPVAをメタノールによるソックスレー洗浄によつて精製した後水中30℃で $[\eta]$ を測定し、 $[\eta] = 7.51 \times 10^{-3} \times \bar{P}^{0.44}$ の式で重合度を計算したところ480であり、けん化度を測定すると98.6%であつた。

実施例1

逆流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた1ℓガラス製重合容器に窒素置換後PVA (No 1) の5.7%水溶液252.6gを仕込み、希硫酸でpHを4.9に調整した。次いで140 rpmで攪拌しながら、ステレン240gを仕込み、60℃に昇温したのち、5%過硫酸アンモニウム水溶液10ccを添加し、重合を開始した。5時間で重合率9.1%となり冷却した。生成したエマルジョンをpH調整後、80メツシュの金網で濾過したが、凝固物は全く認められなかつた。得られたエマルジョンの固形分濃度は49.5%、粘度は1450 mPa・secであつた。

このエマルジョンについて以下の各項目についてそれぞれ評価した。結果を表-2に示した。

メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (以下AMPB-Naと略記する) 8.25部、メタノール580部およびチオール酢酸0.93部を反応器にとり、内部を充分に窒素置換した後外温を65℃にあげ、内温が60℃に達したところで2,2'-アソビスイソブチロニトリル0.868部を含むメタノール20部を加え重合を開始した。つづいてチオール酢酸3.50部を含むメタノール溶液60部を4時間にわたつて均一に、また25%のAMPB-Naのメタノール溶液168mgを $[\text{VAc}]/[\text{AMPB-Na}]$ (モル比) が一定となるように4時間にわたつてジレー添加した。4時間後のVAcの重合率は56.4%であつた。4時間後に容器を冷却し、減圧下に残留するVAcをメタノールとともに系外へ追出す操作をメタノールを追加しながら行ない、PVAのメタノール溶液を得た。(濃度45.6%) このメタノール溶液の一部を取り、PVA濃度30%、 $[\text{NaOH}]/[\text{VAc}] = 0.03$ (モル比) となるようにNaOHのメタノール溶液を加え、40℃でけん化してPVA (No 3) とした。

(1) 機械的安定性

マロン式機械的安定性測定装置を用いて試料50g、荷重20kg、10分間の条件で試験したのち被験液を80メツシュの金網で濾過し、金網上の凝固物の量を測定し、次式により凝固率を求めた。

$$\text{凝固率(\%)} = (\text{凝固物重量(乾燥分)} / (50 \times \text{エマルジョンの固形分濃度})) \times 100$$

(2) 高温放置安定性

エマルジョン50gを温度60℃の恒温槽に5日間放置後5時間放冷し、外観の状態を観察し、下記のように優、良、可、不可で評価した。優：外観、粘度変化のないもの。良：わずかに増粘傾向のもの。可：流動性はあるが、増粘傾向が大きいもの。不可：凝固物が生成するもの。

(3) 凍結融解安定性

エマルジョン50gを-15℃で16時間保ち、凍結させたのち、30℃で1時間融解後、外観の状態を観察し、(2)と同様に優、良、可、不可で評価した。評価規準の内容は、(2)と同じ

である。

(4) 顔料混和性：

エマルジョン50gに炭酸カルシウム〔ホワイトンp-30、白石工業㈱〕50gを予湿しないでそのまま添加し、ベビーモーターで1000rpmで攪拌混合したのち、ガラス板に指で塗布し、混合状態を観察し、下記のように優、良、可、不可で評価した。優：凝集物が全く認められない。良：凝集物は認められないが、指で塗布する際延びにくい。可：凝集物がわずかに生成する。不可：凝集物が極めて多い。

実施例2

真空吸引口、温度計を備えた18の耐圧ガラス製オートクレーブに窒素置換後PVA(Na2)の7.4%水溶液194.4gを仕込み、希硫酸でpHを4.8に調整後、140rpmで攪拌しながらステレン132gを仕込んだ。次いでブタジエン108gを耐圧計量器より圧入し、70℃に昇温したのち2%過硫酸カリウム水溶液60gを圧入して重合を開始した。内圧は4.7kg/cm²から重合の進行と共に

ジョンの諸性質を表-2に示す。

実施例3

実施例1で用いた反応缶に、PVA(Na3)6.7%水溶液322.4gを仕込み希硫酸でpH3.0に調整し、n-ブチルアクリレート24gを仕込んだ。60℃に昇温後5%KBrO₃水溶液10gを添加し重合した。重合中n-ブチルアクリレート216gを4時間にわたり連続添加した。5時間後に重合率98%に達し、さらに1時間重合後、冷却し濾過した。凝集物は0.01gとわずかであった。このエマルジョンの諸性質を表-2に示す。

実施例4、5および6

実施例3におけるPVA(Na3)をPVA(Na2)に替え、さらに不飽和単量体としてn-ブチルアクリレート単独に替えて、それぞれステレン/n-ブチルアクリレート=1/1、メチルメタアクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸=72/161/7、酢酸ビニルの各不飽和単量体を用いて実施例3と同様の方法で重合した。得られたエマルジョンの諸性質を表-2に示す。

に低下し、20時間後には0.5kg/cm²となり、耐圧注射器によりサンプリングして重合率を求めたところ、98.2%であった。1時間後冷却し、生成したエマルジョンを80メッシュ金網で濾過したが、凝集物は認められなかった。

このエマルジョンについて実施例1と同様に上記の諸性質を測定し、結果を表-2に示した。

比較例1

実施例1におけるPVA(Na1)をPVA205(平均重合度500、けん化度88モル%、クラレ製未変性PVA)に替えた以外は実施例1と同様にステレンの重合を実施したところ、50分後、重合率13.5%の時点で数mm大の粗粒が生成し重合の継続が困難となった。

比較例2

実施例2におけるPVA(Na2)に替えてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBB)8.4g、ポリオキシエチレンノニルサルフェートナトリウム(PONPB)3.6gを用いた以外は実施例2と同一の方法で重合した。得られたエマル

実施例7

実施例2におけるPVA(Na2)をPVA(Na3)に替えた以外は実施例2と同様に重合した。得られたエマルジョンの諸性質を表-2に示す。

比較例3

実施例3におけるPVA(Na3)をアリルスルホン酸ナトリウム3モル%変性PVA(けん化度98.0モル%)に替えた以外は実施例3と同様に重合した。得られたエマルジョンの諸性質を表-2に示す。

表-2より明らかなように、スチレン、ブタジエンの単独重合や共重合系、またローブチルアクリレート等のアクリル酸エステルに対しては、従来のPVAや界面活性剤の使用では安定なエマルジョンはできないが、本発明のメルカプト基を有するPVA系重合体よりなる乳化分散安定剤を用いれば、機械的安定性、高温放置安定性、凍結融解安定性および原料混和性の諸性質において極めて優れたエマルジョンが得られる。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅

表-4

試料	不飽和基含有率		PVA重合体		重合中の 固形分 (g/100g) 濃度 (wt%)	エマルジョン分散		機械的 安定性 (h)	凍結融解 安定性 (h)	原料 混和性
						固形分 (g/100g) 濃度 (wt%)	分散性 (h)			
1	スチレン	240	1	14.4	0	49.5	1450	0.01	0.01	良
2	ブタジエン	132	2	14.4	0	49.7	2630	0.01	0.01	良
3	スチレン	240	3	21.6	0	44.5	2800	0.21	0.21	良
4	ブタジエン	120	2	21.6	0	47.2	5300	0.10	0.10	良
5	スチレン	72	2	21.6	0	44.1	2500	0.20	0.20	良
6	ブタジエン	161	2	21.6	0	43.1	4300	0.01	0.01	良
7	スチレン	132	3	14.4	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
8	ブタジエン	108	3	14.4	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
9	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
10	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
11	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
12	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
13	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
14	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
15	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
16	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
17	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
18	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
19	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
20	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
21	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
22	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
23	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
24	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
25	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
26	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
27	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
28	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
29	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
30	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
31	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
32	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
33	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
34	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
35	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
36	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
37	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
38	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
39	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
40	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
41	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
42	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
43	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
44	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
45	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
46	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
47	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
48	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
49	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
50	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
51	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
52	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
53	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
54	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
55	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
56	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
57	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
58	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
59	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
60	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
61	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
62	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
63	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
64	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
65	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
66	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
67	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
68	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
69	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
70	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
71	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
72	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
73	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
74	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
75	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
76	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
77	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
78	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
79	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
80	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
81	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
82	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
83	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
84	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
85	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
86	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
87	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
88	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
89	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
90	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
91	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
92	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
93	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
94	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
95	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
96	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
97	スチレン	240	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
98	ブタジエン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
99	スチレン	132	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良
100	ブタジエン	108	14.4	50.0	0	48.9	3400	0.10	0.10	良